Ueber die

Nachweisung von Cumol in den verschiedenen Petroleumsorten, und über die oxydirende Einwirkung der Luft auf das Petroleum.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Freiburg i. B.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Johannes Bock

aus Breslau.

BRESLAU.

Druck von Wilh. Gottl. Korn.

1880.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0057

Ueber die Entstehung des Petroleums existiren zur Zeit drei der Hauptsache nach vollkommen von einander verschiedene Hypothesen, als deren Begründer man wohl: „Bischof", „Höfer" und „Mendelejeff" bezeichnen kann.

Die früher allgemeine Bischof'sche Ansicht über die Entstehung*) des Erdöls führt die letztere auf die Zersetzung des Holzes zurück, hervorgerufen durch eine theilweise Oxydation desselben, vornehmlich unter Wasser, unter Bildung von Steinkohle, Kohlensäure, Wasser- und Kohlenwasserstoffgas. Die theilweise Abscheidung von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff als Wasser und Kohlensäure ist eine Thatsache; auch die Abscheidung von Kohlenwasserstoff ist, wenigstens für den Fall, dass die Zersetzung unter Wasser erfolgt, erwiesen. Man braucht nur an die Sumpfgasausscheidungen der Torfmoore zu erinnern; ausserdem fand Lyell**), dass am Ausfluss des Missisippi, wo eine grosse Menge von Treibholz jährlich von Schlamm und Sand bedeckt wird, Kohlenwasserstoffgas in Folge der langsamen Umwandlungen des Holzes in Braunkohle überall aus dem Boden hervorkommt. Dass in Steinkohlen noch eine fortwährende Ausscheidung des Sauerstoffs und Wasserstoffs in Verbindung mit Kohlenstoff von Statten geht, zeigen die im Steinkohlengebirge so häufigen Entwickelungen von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. Dieser Umstand erklärt den verschiedenen Gehalt der Steinkohlen an Sauerstoff und Wasserstoff. Eine fortgesetzte Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoff vermindert daher die Menge der flüchtigen Substanzen der Steinkohlen, und ist z. B. der Gehalt der

*) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie von Dr. Gustav Bischof. S. 1755 ff.

**) II. Reise nach Nordamerika. Band II.

backensten Kohlen bis zu 50 % an flüchtigen Antheilen, während er bei den magersten Anthraciten bis fast auf Null heruntersinkt. Ausserdem wird die Abscheidung von Kohlenwasserstoffen aus Stein- oder Braunkohlen jedenfalls noch durch die im Erdinnern herrschende hohe Temperatur wesentlich begünstigt.

Diese Thatsachen sprechen für die Annahme, dass wir Petroleum als ein Zersetzungsprodukt des Holzes aufzufassen haben; ob die Pflanzen nun Wasser- oder Land-Pflanzen waren, ist für die Hypothese der Entstehung des Erdöls ausser Betracht zu lassen, ebenso, inwieweit die damalige Temperatur der Erdoberfläche günstig in diesem Sinne gewirkt haben mag.

Während also nach Bischof das Petroleum vegetabilischen Ursprungs ist, will Höfer*) im Gegensatz dazu die Entstehung desselben auf die Zersetzung animalischer Massen zurückführen. Es ist eine Thatsache, dass die Schieferthone in nächster Nähe der Kohlenflötze, obgleich reich an Pflanzenabdrücken, oft nicht bituminös sind, aber es häufig dann werden, wenn sie thierische Reste, insbesondere Fische einschliessen. Bedenkt man ferner, wie viele Weichthiere in der Erde eingebettet sind, von denen kein festes Skelett zurückblieb und deren Existenz wir nur aus ihren Zersetzungsprodukten schliessen können, so erhält dadurch die Abscheidung des Bitumen vorwiegend von thierischen Resten allerdings eine Stütze. Als Beleg dafür führt Höfer die Thatsache an, dass einerseits die Einschlüsse der Steinkohlen meist harzartige seien, dass sich in dem ganzen weiten Gebiete der ölführenden Schichten Nordamerikas, dem Devon und Selur, keine Kohlenflötze finden, dass mit dem Auftreten der Kohle (Subcarbon und produktive Steinkohlenformation) das Petroleum verschwindet, und zumal, dass die so bitumenreichen Brandschiefer (Posidonien E. Lias) überaus reich an Resten von Sauriern, Mollusken, Fischen aller Art sind.

In letzter Zeit hat die Ansicht von Mendelejeff**), die Entstehung des Petroleums betreffend, viele Anhänger gefunden. Das Vorkommen des Steinöls an der Erdoberfläche weist auf das Streben desselben hin, in den Erdschichten emporzusteigen, was dadurch bedingt zu sein scheint, dass diese Kohlenwasser-

*) Bericht über die Weltausstellung in Philadelphia 1876. Die Petroleum-Industrie Nordamerikas von H. Höfer. S. 83 ff.

**) Mendelejeff, Ber. d. chem. Gesellsch. 1878.

stoffe leichter als das überall verbreitete Wasser sind. Dann enthalten auch die jetzigen Lagerstätten des Erdöls keine verkohlten oder zersetzten Organismenreste (thierische oder pflanzliche) mehr, und ist wohl die Ansicht überall massgebend, dass wir jetzt das Petroleum nicht an seinen ursprünglichen Entstehungsstellen finden, sondern dass dieselben meistens unter den heutigen Fundorten zu suchen seien. Da es aber im Kaukasus in den Tertiär-Schichten, in Pennsylvanien in devonischen und silurischen Schichten vorkommt, und in den noch tiefer liegenden Schichten nicht viele Organismen oder Pflanzen gelebt haben können, so scheint dies dafür zu sprechen, dass das Petroleum chemischen Einwirkungen seinen Ursprung verdankt.

Nach der Laplace'schen Hypothese der Entstehung der Erde muss dieselbe im Innern aus einem flüssigen, vorwiegend metallischen Kern bestehen. Unter der Voraussetzung, dass darin Kohlenstoffeisen den vorwiegenden Bestandtheil ausmacht glaubt Mendelejeff, dass durch entstandene Risse oder Spalten der Erdoberfläche Wasser auf diese Kohlenstoffmetalle eindringen und unter hohem Druck und hoher Temperatur derart darauf einwirken musste, dass Metalloxyde und Kohlenwasserstoffe entstehen. Die letzteren stiegen in Dampfform bis zu denjenigen Erdschichten empor, in welchen sie sich verdichteten, Spalten und poröses Gestein anfüllend.

Ich glaube in Folgendem eine Thatsache für die Bischof'sche Ansicht, dass wir das Petroleum pflanzlichen Resten zu verdanken haben, zu erstellen. Es ist mir nämlich gelungen, in allen Petroleumsorten der bedeutenderen Fundstellen einen Kohlenwasserstoff, und zwar Cumol in relativ erheblicher Menge nachzuweisen, der gleichzeitig in den durch Wärme erzeugten Zersetzungsproducten des Holzes in beträchtlicher Menge auftritt.

Versuch der fractionirten Destillation.

Es lag in meiner Absicht, zur Erkennung der chemischen Natur der in dem Petroleum enthaltenen Kohlenwasserstoffe Einzelfractionen von constantem Siedepunkte, beziehungsweise möglichst einfachem chemischem Charakter herauszudestilliren. Denn trotz der vielfachen Untersuchungen, die über die Kohlenwasserstoffe des Petroleums ausgeführt worden sind, sind unsere Kenntnisse über Molekulargrösse und Constitution der einzelnen Kohlenwasserstoffe noch so gering, dass ein eingehenderes Studium dieser Fragen dringend geboten erscheint.

Da ich mich durch einen Vorversuch überzeugt hatte, dass das Brennöl, welches den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen bildete, relativ grosse Mengen der zwischen 170—190 ° C. siedenden Theile zeigte, bemühte ich mich zunächst, durch Destillation, die in grossem Massstabe zur Durchführung gelangte, Einzelfractionen, deren Siedepunkte zwischen den angeführten Grenzen liegen, zu erhalten. Mit diesen Fractionen wurden dann die weiteren Unternehmungen angestellt.

Das von mir zu den folgenden Arbeiten verwandte Petroleum war pennsylvanischen Ursprungs.

Die Versuche der fractionirten Destillation wurden zuerst aus Retorten ausgeführt, und so allmählich von 20 ° zu 20 ° C. siedende Antheile isolirt. Ich beschränkte mich dabei auf die von 170—190 ° C. siedenden Kohlenwasserstoffe. Die weitere Trennung der einzelnen Bestandtheile versuchte ich dadurch zu ermöglichen, dass ich das Fractioniren aus Kolben vornahm, die ausserdem noch mit Wurtz'schen Siederöhren versehen waren. Die dabei erzielten Resultate befriedigten jedoch keineswegs, indem es mir durch oft wiederholtes Destilliren nicht gelang, Einzelfractionen zu erhalten, die beim Wiederdestilliren Siedepunktsdifferenzen unter 5 ° C. zeigten. Ich musste mich daher der schon von Schorlemer angewandten Methode anschliessen, indem ich das Fractioniren nur soweit trieb, dass ich die Gemenge der Kohlenwasserstoffe, welche von 170—190 ° C. sieden, einer Untersuchung unterzog.

Bei den vorhergehenden Destillationen hatte ich die Bemerkung gemacht, dass durch die hochsiedenden Antheile des Petroleums der Siedepunkt der niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe viel bedeutender erhöht wird, als dass umgekehrt eine Erniedrigung stattfände. So begann z. B. das raffinirte Petroleum zuerst bei etwa 130 ° C zu sieden, während das Destillat nach Entfernung der über 250 ° C. übergehenden Kohlenwasserstoffe schon bei ca. 100 ° C. zu sieden beginnt. Weiter begann die Destillation der Antheile, die das erste Mal von 170—190 ° C. übergegangen waren, das zweite Mal schon bei etwa 135 ° C.; ein Beweis dafür, dass durch die hoch siedenden Antheile viel der niedriger siedenden zurückgehalten werden. Um nun für meine Versuche auch wirklich die Kohlenwasserstoffe zu haben, deren Siedepunkt annähernd bei 170—190 ° C. sei, wählte ich folgenden Weg: Ich destillirte von dem Brennöl zuerst die bis 250 ° C. siedenden Antheile ab; das so erhaltene Destillat wurde wiederum fractionirt, und

dabei die von 150—220 ° C. siedenden Antheile aufgefangen, dieselben unterwarf ich einer neuen Destillation, bei der ich die von 170—200 ° C. übergehenden Kohlenwasserstoffe sammelte, um dieselben einer nochmaligen letzten Destillation zu unterziehen; dabei resultirten die von 170—190 ° C. siedenden Antheile. Ich hatte so immer einen hinreichenden Retorten-Rückstand, und erhielt auf diese Weise ein Destillat, das einen genügend reinen Siedepunkt ergab.

Die Elementaranalyse ergab:

86,4 % C.	13,8 % H.
86,3 = =	14,1 = =
86,24 = =	14,01 = =

Das spec. Gewicht beträgt:

0,767 bei 19,5 ° C.

Die quantitative Ausbeute an diesen Kohlenwasserstoffen beträgt von:

10 Ltr. käufl. pennsylvan. Petroleums 250 cc

Dieses Destillat benützte ich als Ausgangspunkt für die folgenden Versuche.

Einwirkung von Brom.

Da nach den oben beschriebenen Versuchen die Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffe des Petroleums durch fractionirte Destillation mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, wurde, in der Voraussetzung, dass die Halogenderivate sich möglicherweise leichter von einander trennen liessen, eine Darstellung derselben aus Petroleum nach verschiedenen Methoden versucht.

Von den Halogenen „Chlor“, „Brom“, „Jod“ wirkt jedenfalls das erstere am energischsten auf die Kohlenwasserstoffe ein. Da man es jedoch nicht so leicht in der Hand hat, beliebige Quantitäten des Gases zur Einwirkung zu bringen, da selbst bei Anwendung einer zur Bildung der Monoderivate nicht genügenden Menge von Chlor sich doch schon Di- Tri- etc. Derivate bilden, und alsdann die Trennung dieser letzteren neue Schwierigkeiten und Complicationen veranlasst hätte, wurde von der Anwendung des Chlors von vornherein Abstand genommen.

Einwirkung von Jod. Anders dagegen verhielt es sich mit Jod. Eine zu heftige, zu weit gehende Einwirkung war dabei allerdings nicht zu befürchten, und ist ausserdem die Menge, welche man einwirken lassen will, sehr leicht abzu-

messen. Bei einem ersten Versuch wurden 50 Gr. Kohlenwasserstoffe mit 20 Gr. Jod in einem Kölbchen zusammengebracht und erwärmt; es zeigte sich dabei jedoch nicht die geringste Einwirkung. Da bei diesem ersten Versuch sich nur wenig Jod in dem Petroleum gelöst hatte, wurde ein zweiter Versuch mit der Modification ausgeführt, dass sowohl Jod als auch Petroleum in absolutem Alkohol sich gelöst befanden. Das Ganze wurde am Rückflusskühler 48 Stunden lang gekocht. Auch hierbei zeigte das Aussehen der Flüssigkeit keinerlei Veränderung, es war kein Jodwasserstoff nachweisbar, es schied sich beim Verdunsten des Alkohols, der zur Lösung gedient hatte, die ganze Menge des angewandten Jods wieder aus, und war dadurch zur Genüge bewiesen, dass eine Einwirkung des Jods auf diese Kohlenwasserstoffe nicht stattgefunden hatte. Schliesslich wurden ca. 18 Gr. des Oeles mit 5 Gr. Jod im zugeschmolzenen Rohre auf 180 ° C. erwärmt. Nachdem zunächst keine Einwirkung zu bemerken war, wurde die Temperatur auf 210 ° C. gesteigert, dabei trat dann aber plötzlich eine so starke Reaction ein, dass eine heftige Explosion erfolgte. Letztere war von solcher Heftigkeit, dass in dem betreffenden grossen Raume, trotzdem die Erwärmung im sogenannten Bombenkasten zur Ausführung kam, vielfache Zertrümmerungen stattfanden. Es musste deshalb von weiteren Versuchen in dieser Richtung Abstand genommen werden.

Die heftige Explosion lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass bei der hohen Temperatur eine plötzliche Einwirkung des Jods auf das Petroleum unter Bildung grosser Massen von Jodwasserstoff, vielleicht auch unter Abspaltung leichter Kohlenwasserstoffe stattfand.

Einwirkung von Brom. Es wurde jetzt versucht, Brom auf diese Kohlenwasserstoffe einwirken zu lassen. Zu diesem Zweck wurden 50 Gr. Kohlenwasserstoffe in etwa derselben Menge absoluten Alkohols gelöst und mittelst eines Scheidetrichters 50 Gr. Brom tropfenweis unter stetem Umschütteln zugegeben. Die ersten Tropfen Brom wurden sofort von der Flüssigkeit aufgenommen und entfärbt; bald jedoch trat eine immer lebhafter werdende Rothfärbung, von freiem Brom herrührend, ein. Das im Kolben befindliche Gemenge fängt dann an, sich zu erwärmen, es entweicht zuerst langsam, später in grossen Mengen Bromwasserstoff, und man muss für gute Kühlung sorgen, um nicht die Einwirkung des Broms eine zu energische werden zu lassen. Nach beendigtem Eintragen dauerte die Entwickelung

des Bromwasserstoffs noch lange fort, ein Zeichen fortgesetzter Einwirkung und in Folgedessen wurde das Kölbchen noch 12 Stunden unter häufigem Umschütteln in Wasserkühlung stehen gelassen. Da nach dieser Zeit weitere Bromwasserstoff-Entwickelung nicht zu bemerken war, konnte ich die Einwirkung des Broms als beendet ansehen. Die Flüssigkeitsmenge hatte sich in zwei Schichten getheilt, eine obere hellgelbe und eine untere dunkelrothe, die mittelst Scheidetrichter von einander getrennt wurden. Die helle Schicht zeigte ein öliges Aussehen, wurde zur Entfernung etwa darin gelösten Bromwasserstoffes und freien Broms mit Wasser geschüttelt, dann noch über Natronhydrat eine Zeit lang stehen gelassen.

Ebenso wurde die untere hochrothe Schicht mit Wasser im Scheidetrichter geschüttelt, doch trat dann keine Trennung der Flüssigkeiten ein. Eine Probe davon wurde verdunsten gelassen, es traten Brom- und Bromwasserstoff-Dämpfe auf, während nur eine sehr geringe Oelmenge hinterblieb, die von unangegriffenen Kohlenwasserstoffen, sowie von Spuren der gebildeten Bromverbindung herrührten. Die bei der Bromeinwirkung gebildete untere Schicht besteht sonach im Wesentlichen nur aus dem zur Verdünnung verwendeten Alkohol, in welchem überschüssiges Brom und geringe Mengen nicht angegriffener Kohlenwasserstoffe, vielleicht auch etwas durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Alkohol gebildetes Wasser vermischt sind. Es wurde nun eine Probe der entstandenen Bromverbindung (dieselbe gab auf Zusatz von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff die charakteristische rothe Bromfärbung) der freien Verdunstung überlassen, um dadurch vielleicht eine Ausscheidung fester Producte hervorzurufen. Doch verminderte sich das Volumen der Flüssigkeit so langsam, dass ich die Verdunstung durch Anwendung eines Wasserbades zu beschleunigen suchte. Jedoch auch diese Temperatur erwies sich als zu niedrig, und wurde deshalb eine Probe sehr vorsichtig auf dem Sandbade erwärmt. Es entwickelten sich stechend riechende Dämpfe und die ganze Masse zersetzte sich unter Abscheidung von Kohle. Da ich so zu keinem befriedigenden Resultat gelangen konnte, wurde eine neue Probe einem Destillationsprocess unterworfen. Es traten dabei dieselben Erscheinungen auf, wie bei dem Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Sandbade: Massenhafte Bromwasserstoff-Entwickelung unter gleichzeitiger Zersetzung des Retorten-Inhaltes. Demnach erwies sich auch eine Destillation zur Trennung der einzelnen Bestandtheile als nicht brauchbar.

Wenn man aber zu dieser durch die Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe erhaltenen öligen Flüssigkeit wieder etwa die gleiche Quantität Brom tropfenweis zugiebt, so findet nochmals unter Erwärmung eine Bromwasserstoff-Entwickelung statt, ein Beweis der weitergehenden Einwirkung. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth, von freiem Brom herrührend, und gebrauchte wiederum einige Stunden bis zur beendeten Reaction. Es wurde nun die gesammte Flüssigkeitsmenge in Aether aufgenommen, um durch Waschen mit Wasser möglichst von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff befreit zu werden. Nachdem das Waschen so lange fortgesetzt worden war, bis das Waschwasser keine saure Reaction, keinen Bromwasserstoff mehr zeigte, wurde der zur Lösung der Bromprodukte und Kohlenwasserstoffe verwandte Aether vorsichtig abdestillirt. Als etwa das Volumen sich um $^1/_3$ vermindert hatte, schieden sich noch in der Wärme weisse nadelförmige Krystalle aus, die sofort abfiltrirt wurden. Entfernt man die ausgeschiedenen Krystalle nicht gleich aus der Flüssigkeit, sondern destillirt den Aether noch weiter ab, so scheint eine Veränderung in der Flüssigkeit vor sich zu gehen, durch die die Ausscheidung der Krystalle verhindert wird.

Die auf die beschriebene Weise erhaltenen Krystallnadeln wurden nun von den anhaftenden Kohlenwasserstoffen und flüssigen Bromverbindungen durch Waschen mit Alkohol gereinigt und aus Aether wiederholt umkrystallisirt. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 218 ° C (uncorr.) im Mittel von 6 Untersuchungen, welche zwischen den Grenzen von 217—219$^1/_2$ ° C. schwankten. Das für die Elementar-Analysen zu verwendende Material wurde auch noch durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, wobei der Schmelzpunkt keine Veränderung erlitt.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

2,96 % H.	26,75 % C.
2,96 = =	26,36 = =
3,06 = =	27,15 = =
2,93 = =	28,12 = =

Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode: die Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit concentrirter Salpetersäure und überschüssigem salpetersaurem Silber auf 180—200 ° C. erhitzt, ergab:

0,2485 Gr. Substanz = 0,4045 AgBr. = 69,25 % Br.

Da aus diesen wenig übereinstimmenden Analysen kein definitiver Schluss auf die Zusammensetzung des Körpers zu ziehen war, versuchte ich, Derivate dieser Bromverbindung zu erhalten, um auf diese Weise die Constitution dieser Verbindung kennen zu lernen.

Einwirkung von benzoesaurem Silber. Es wurde eine Probe der Bromverbindung, 5 Gr., in ätherischer Lösung mit einem Ueberschuss von benzoesaurem Silber (20 Gr.) versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur lange geschüttelt und durchgerührt. Jedoch war am nächsten Tage keine Einwirkung zu bemerken, denn eine abfiltrirte Probe hinterliess auf dem Filter kein Bromsilber. Auch war eine Reaction dann nicht bemerkbar, als das Gemisch 6 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt worden war. In Folge dessen wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand in Benzol gelöst und am Rückflusskühler zwei Tage anhaltend gekocht. Aber auch diese Temperatur-Erhöhung erwies sich als ungenügend. Daher wurde die grösste Menge des zur Lösung verwandten Benzols abgedunstet, der restirende Brei in eine zugeschmolzene Röhre gebracht und bei 150—180° C. 48 Stunden lang erhitzt. Auch in diesem Falle lies sich nachher kein Bromsilber nachweisen, und war dadurch der Beweis geliefert, dass eine Einwirkung im Sinne einer Esterbildung nicht stattgefunden hatte. In analoger Weise wie mit benzoesaurem Silber wurde das Bromid dann auch mit essigsaurem Silber, mit feuchtem Silberoxyd, alkoholischem Aetzkali, festem Aetzkali und noch mit Ammoniak behandelt; aber auch hier war keine Einwirkung zu bemerken.

Ich hatte es demnach mit einem Bromid von bedeutender Beständigkeit zu thun. Bei Wiedergewinnung der der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak ausgesetzt gewesenen Krystalle zeigte sich nach dem Umkrystallisiren derselben aus Aether, dass ihr Schmelzpunkt auf 225 °C. (uncorr.) hinaufgegangen war, ohne dass dieselben ihrer Form, Farbe und ganzem Aussehen nach eine Veränderung erkennen liessen. Dies brachte mich auf die Vermuthung, dass durch die Behandlung mit alkoholischem Ammoniak ein kleiner verunreinigender Theil, der die Resultate meiner obigen Analysen beeinträchtigt haben konnte, zerstört sein musste; ein Resultat, welches voraussichtlich auch durch häufigeres Umkrystallisiren zu erwarten war. Daher wurde die Bromverbindung in siedendem Aether am Rückflusskühler aufgelöst, heiss filtrirt, und die aetherische Lösung möglichst

langsam verdunsten gelassen; dabei aber soviel des Lösungsmittels in Anwendung gebracht, dass jedesmal nur ein kleiner Theil des Bromides zur Ausscheidung kam. In der That schieden sich dabei auch lange, seidenglänzende, weisse Krystallnadeln aus, deren Schmelzpunkt mit dem oben angegebenen von 225 ° C. (uncorr.) übereinstimmte. Durch öfteres Umkrystallisiren änderte sich derselbe nicht im Geringsten; daher konnte ich dieses Produkt wohl als ein einheitlich zusammengesetztes betrachten, was auch eine Bestätigung durch die Elementaranalysen erhielt. Ich fand:

2.72 % H.	30.16 % C.	67.51 Br.
2.82 = =	30.09 = =	—
2.78 = =	30.67 = =	—

Aus diesen Werthen berechnet sich die einfachste Formel: „C_3. H_3. Br." Da jedoch Kohlenwasserstoffe weder von diesem noch auch dem doppelten Kohlenstoffgehalt in der von mir zur Untersuchung genommenen Parthie zu vermuthen sind, hielt ich es nach dem Ergebniss meiner Analysen von vornherein für wahrscheinlich, dass die von mir dargestellte Bromverbindung als ein Tribromcumol aufgefasst werden muss. Diese Verbindung enthält:

2.80 % H. 30.28 % C. 67.12 Br.

Dafür, dass der Körper der aromatischen Reihe angehört, spricht auch die oben constatirte Beständigkeit dieser Verbindung. Die bekannten Cumole sieden zwar zwischen 150—170 ° C., da aber die höher siedenden Theile des Petroleums verhältnissmässig viel der niedriger siedenden zurückhalten, so hat auch die Anwesenheit des Cumols in den von mir zur Untersuchung genommenen Fractionen des Petroleums von 170—190° C. nichts auffälliges.

Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des von mir erhaltenen Bromides stimmen mit denjenigen des Tribromcumols überein, welches Hofmann*) dargestellt hat.

Einwirkung von Schwefel-Salpeter-Säure auf die Kohlenwasserstoffe von Sp. 170—190 ° C. des pennsylv. Petroleums.

Da ich oben gesehen habe, dass diese Fraction des pennsylvanischen Petroleums einen Körper der aromatischen Reihe

*) Ann. f. Chemie u. Pharm. CXLV. S. 129.
Zeitschr. für Chemie. 1867. S. 104.
Chem. Centralblatt. 1868. S. 242.

enthält, so schien es mir von Interesse, eine soweit thunlich quantitative Bestimmung der Mengenverhältnisse des Cumols in dieser Petroleumfraction auszuführen. Der Art der Darstellung nach ist dies als Tribromcumol zu schwierig, weil aber die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe sehr leicht Nitroprodukte geben, so war dadurch ein Weg angezeigt auf welchem vielleicht eine genügend genaue quantitative Ermittelung der Mengenverhältnisse möglich war.

Einwirkung von Salpetersäure.

Ueberschichtet man in einem trockenen Reagenzgläschen vorsichtig etwa 5 cc — 10 cc gewöhnliche concentrirte Salpetersäure mit etwa 2—3 cc der Kohlenwasserstoffe, so zeigt sich zuerst keine Reaction. Schüttelt man aber die Flüssigkeiten durcheinander, so tritt sofort unter starker Erwärmung eine heftige Gasentwickelung ein, die zuweilen so plötzlich und so energisch auftritt, dass der Inhalt des Gefässes herausgeschleudert wird; in Folge dessen wandte ich während des Umschüttelns Wasserkühlung an. Nach einiger Zeit hört die Gasentwickelung auf, und es befindet sich zwischen der Säure und dem Petroleum eine dünne rothbraune Zone, das Endprodukt der Einwirkung. Dieses ist vornehmlich ein Oxydationsprodukt, wie schon die starke Gasentwickelung und Erhitzung schliessen liess.

Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn man statt der gewöhnlichen Salpetersäure solche von höherem spec. Gew. z. B. 1.48 verwendet. Ja sogar bei der höchst concentrirten vom spec. Gew. 1.52 und auch bei Anwendung von rother rauchender Salpetersäure erhielt ich keine festen Nitroprodukte, sondern vornehmlich Oxydationsprodukte. Nimmt man aber ein Gemenge von conc. Schwefelsäure mit Salpetersäure im Verhältniss von 2: 1, so erhält man bessere Resultate. Ueberschichtet man in einem trockenen Reagenzgläschen analog dem obigen Verfahren diese Nitrirsäure mit den Kohlenwasserstoffen, so tritt keine so lebhafte Gasentwickelung beim Umschütteln ein, doch muss man auch dabei noch Wasserkühlung anwenden. Schüttelt man nachher etwa $^1/_2$ Stunde lang die Flüssigkeiten gut durcheinander, so sondert sich allmählich an der Berührungszone von Säure und Petroleum ein gelblich weisses, festes Nitroprodukt in geringen Mengen ab.

Durch Verdünnen der Säure mit Wasser constatirte ich, dass keine nennenswerthen Mengen dieser Nitroverbindung mehr gelöst waren. Die auf die oben angegebene Weise auf der

Berührungsfläche zwischen Säure und Oel entstandenen Produkte wurden auf einem Glaswollefilter gesammelt, von der anhaftenden Säure durch Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron und von dem zurückgehaltenem Oel mittelst Alkohol gereinigt. Es hinterblieb eine gelblich weisse Krystallmasse. Die erhaltene Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, in Aether, Chloroform, sehr leicht in Steinkohlenbenzol. Behufs Reinigung durch Umkrystallisation wurde die Masse in siedendem Alkohol am Rückflusskühler gelöst, durch ein heisses Wasserbadfilter filtrirt und möglichst langsam erkalten gelassen. Dabei schieden sich kleine Krystallnadeln aus, die nach dem vollständigen Erkalten des Lösungsmittels abfiltrirt und wiederholt umkrystallisirt wurden.

Da das Nitroprodukt sehr wenig löslich in kaltem Alkohol ist, so konnte ich von der Verarbeitung der Mutterlaugen Abstand nehmen. Es genügte eine viermalige Umkrystallisation auf die angegebene Weise, um ein Produkt von dem constanten Schmelzpunkt 167 ° C. (uncorr.) zu erhalten. Da die Substanz, wenn auch unter geringer Zersetzung, ziemlich leicht sublimirbar ist, so wurde eine Probe der Sublimation unterworfen. Das erhaltene schneeweisse Produkt zeigte den gleichen Schmelzpunkt 167 ° C. (uncorr.) Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

3.56 % H.	42.51 % C.	16.73 % N.
3.48 = =	42.63 = =	16.65 = =
3.39 = =	42 27 = =	—

Der procentalen Zusammensetzung nach kommt also dem Körper die Formel:

„C_3 H_3 NO_2“

zu. Aus denselben Gründen, die oben für das Tribromcumol entwickelt worden sind, muss auch diese Verbindung als ein Cumolderivat, den Resultaten der Analyse nach als ein „Trinitrocumol“ aufgefasst werden.

Mit den bereits bekannten Trinitrocumolen stimmen wohl die sonstigen Eigenschaften der Substanz überein, nicht aber der Schmelzpunkt 167 ° C., da derselbe von Trinitromesytilen 232 ° C. und von Trinitropseudocumol 185 ° C. ist.

Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass der Schmelzpunkt eines Gemenges bedeutend niedriger liegen kann, als der desselbe zusammensetzenden Bestandtheile. In dem vorliegenden Falle war es nun wahrscheinlich, dass ein derartiges Gemenge von Nitroprodukten resultirte, dessen einzelne Theile gleich

schwer löslich in kaltem, löslich in heissem absolutem Alkohol und sogar zusammen sublimirend waren. Das häufigere Umkrystallisiren aus Alkohol konnte daher keine Schmelzpunktänderung herbeiführen, resp. war auf diesem Wege eine Trennung der möglicherweise vorhandenen Nitrocumole nicht zu erreichen. Da sich das Nitroprodukt aber sehr leicht in Steinkohlenbenzol löst, so wurde aus diesem Lösungsmittel fractionirt krystallisirt, und es gelang mir, den constanten Schmelzpunkt 232 ° C., das ist derjenige des Trinitromesytilens dabei zu erhalten. Dieses ist aber ein Bestandtheil des käuflichen Steinkohlencumols (Sp. 162—168 ° C.) In Folge dessen unterwarf ich Cumol aus Steinkohlentheer nach der Fittig'schen Vorschrift*) der Nitrirung, indem ich dasselbe in ein Gemenge von 1 Thl. rauch Salpetersäure und 2 Thl. conc. Schwefelsäure, zuletzt unter Zuhilfenahme von Wärme eintrug, den resultirenden Krystallbrei mit Wasser und kohlensaurem Natron auswusch, nun aber nicht wie Fittig aus Benzol fractionirt krystallisirte, sondern aus heissem absolutem Alkohol. Hierbei ergab sich nach dreimaligem Umkrystallisiren ebenfalls der Schmelzpunkt 167 ° C. (uncorr.) der sich durch öfteres Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel nicht im Geringsten änderte; aus Benzol fractionirt krystallisirt aber eine Bestätigung der Fittig'schen Angaben (Schmelzpunkt 232 ° C. und 185 ° C.) mit Leichtigkeit nachweisen liess.

Ich habe also beim Nitriren des Petroleums ein Gemenge von Nitrocumolen erhalten, dessen Zusammensetzung, Löslichkeit etc. und Schmelzpunkt vollkommen mit dem aus Steinkohlentheercumol erhaltenen übereinstimmt. Da der Schmelzpunkt 167 ° C. (uncorr.) bei Uebereinstimmung der sonstigen Eigenschaften so charakteristisch für das Gemenge der Trinitrocumole ist, so glaubte ich beim Nachweis des Cumols in andern Petroleumsorten von der fractionirten Krystallisation manchmal Abstand nehmen zu dürfen.

Um einen Beleg für die Richtigkeit obiger Ansicht zu haben, verfahre ich folgendermaasen:

Aus den Kohlenwasserstoffen von Sp. 170—190 ° C. entfernte ich durch sorgfältiges Nitriren und Abfiltriren des gebildeten Nitroproduktes sämmtliches darin vorhandenes Cumol. Damit etwa flüssige Nitroprodukte der aromatischen Reihe auch

*) Chem. Centralblatt 1867.

beseitigt würden, reducirte ich dieselben mittelst Zinn und Salzsäure; die gebildeten Zinndoppelsalze wurden durch Waschen mit Salzsäure, Wasser, und schliesslich mit kohlensaurem Natron (verdünnt) entfernt. In die nachher restirenden Kohlenwasserstoffe gab ich nun etwa 9 % (das ist der in diesen Kohlenwasserstoffen vorhandene Procentsatz von Cumol, wie weiter unten nachgewiesen wird) käufliches Cumol (v. Kahlbaum Sp. 162—168 ° C.) Dieses Gemenge von Cumol und den obigen Kohlenwasserstoffen unterwarf ich nun wiederum der Nitrirung in der oben angegebenen Weise. Es traten dabei dieselben Erscheinungen auf, wie bei dem Nitriren der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe ohne künstlichen Cumolzusatz. Nach kurzer Zeit bildeten sich feste Ausscheidungen an der Berührungsfläche zwischen Säure und Oel; diese wurden abfiltrirt, mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen, und zeigten nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol den Schmelzpunkt 167 ° C. (uncorr.)

Durch diesen Versuch glaube ich bewiesen zu haben dass das im pennsylvanischen Petroleum in den Siedepunkten 170—190 ° C. vorkommende Cumol indentisch mit dem aus Steinkohlentheeröl erhaltenen ist.

Die quantitative Ausbeute an diesem Trinitrocumol ist verhältnissmässig bedeutend. Zur Ermittelung derselben wurden 40 Grs. der Kohlenwasserstoffe der Nitrirung in der angegebenen Weise unterworfen; es resultirte an festem Nitroprodukt insgesammt 7 Grs. = 15 % als Trinitrocumol, entsprechend ca. 8,75 % an Cumol. Da nun die Destillationsausbeute von 40 Ltr. käuflichen Petroleums im Durchschnitt 1 Ltr. Kohlenwasserstoffe vom Sp. 170—190 ° C. lieferte, so ist darnach auf die Gesammtmenge umgerechnet, 0,2 % Cumol in dem Brennpetroleum des Handels mindestens enthalten. Es werden somit jährlich ca. 1 300 000 Kg. Cumol mit dem pennsylvanischen Petroleum von Amerika ausgeführt bei einer Gesammtausfuhr von 13 000 000 Ctr.*)

Ich bemerkte bei der Einwirkung von Schwefelsalpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe vom Sp. 170—190 ° C. behufs Darstellung des Nitroproduktes stets das Auftreten eines sehr starken, äusserst haftenden Geruches nach Moschus, doch gelang es mir nicht zu ermitteln, wovon derselbe herrühren konnte.

*) Höfer. Ber. der Weltausstellung zu Philadelphia,

Die von der Nitrirung restirenden Gemenge von Oel und Säure wurden mittelst Scheidetrichter von einander getrennt. Die Kohlenwasserstoffe wurden nochmals einem neuen Nitrirungsversuch unterworfen, doch war keine Einwirkung mehr wahrzunehmen, und schied sich auch nach langer Zeit kein Trinitrocumol mehr ab.

Die zur Nitrirung verwandte Säure wurde schliesslich mittelst Soda neutralisirt, darauf mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Dabei schied sich an der Oberfläche ein Körper von schmieriger Beschaffenheit ab, vermuthlich ein Oxydationsprodukt der Kohlenwasserstoffe, das trotz sorgfältigstem Arbeiten bei der Nitrirung nie ganz zu vermeiden war. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, reagirte deutlich sauer und zeigte den charakteristischen Geruch nach Buttersäure. Dieselbe wurde behufs Reinigung in das Kalksalz übergeführt, darauf durch Schwefelsäure dasselbe zersetzt und die Säure mit Wasserdämpfen überdestillirt. Eine Bestimmung des Silbersalzes ergab 55.43 % Ag., verlangt wird für buttersaures Silber 55.3 % Ag. Als Oxydationsprodukt, welches nebenher bei der Nitrirung auftritt, entsteht demnach Buttersäure.

Da nach den Untersuchungen von Schorlemer*) das Petroleum aus einem unentwirrbaren Gemisch von Kohlenwasserstoffen besteht, gab ich die Versuche, das erhaltene Säuregemisch in seine Bestandtheile zu zerlegen, auf, so dass ich, obgleich auch die Bildung der homologen Säuren wahrscheinlich ist, mich mit der Nachweisung der Buttersäure, die in relativ grösseren Mengen entsteht, begnügen musste.

Da die Darstellung des Nitroproduktes zur Erlangung irgend grösserer Mengen sehr umständlich ist, so suchte ich nach einer bequemeren Methode. Ich schlug den analogen Weg wie bei der Darstellung des Bromides ein, nur dass ich in diesem Falle die Kohlenwasserstoffe tropfenweis in die Säure eintreten liess. Allerdings ist auch dabei das in Arbeit zu nehmende Quantum nicht gar zu gross zu bemessen; da sonst eine recht innige Mischung des Oeles mit der Säure sich schwer bewerkstelligen lässt, und ausserdem dabei auf recht gute Kühlung zu achten ist, die sich bei zu grossen Flüssigkeitsmengen nicht leicht durchführen lässt. Die Versuche hinsichtlich der quantitativen Ausbeute an Trinitrocumol ergeben auf diese Weise dieselben Zahlen, wie oben.

*) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1879.

Nachweis des Cumols in den Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt 150—170 und 190—210 ° C.

Es war vorauszusetzen, dass in den Fractionen von 150—170 ° C., die ja vornehmlich die Siedepunkte des Cumols einschliessen, eine womöglich bedeutendere Menge von Cumol enthalten sein würde; vielleicht aber auch noch in den höher siedenden Antheilen von 190—210 ° C. Ich behandelte daher auch diese Fractionen des Erdöls in der angegebenen Weise mit Schwefelsalpetersäure, und erhielt sowohl aus den von 150—170° C. als auch von 190—210° C. übergegangenen Antheilen des Petroleums eine verhältnissmässig reichliche Ausbeute an Trinitrocumol, wie der Schmelzpunkt 167 ° C. (uncorr.) der resultirenden Verbindungen darthat.

Nachweis des Cumols im Petroleumäther.

Um nicht zu grosse Flüssigkeitsmengen anwenden zu müssen, und um die niedrig siedenden Antheile, die jedenfalls kein Cumol enthalten konnten, möglichst auszuschliessen, destillirte ich von 1 Ltr. Petroleumaether 950 cc ab. Das Thermometer stieg dabei bis 120 ° C. Die restirenden 50 cc wurden nun einer Nitrirung unterworfen. Es zeigten sich dabei dieselben Erscheinungen wie bei den höher siedenden Kohlenwasserstoffen, und ergaben auch diese Antheile des Petroleums eine Ausscheidung von Trinitrocumol; denn der Schmelzpunkt der resultirenden Nitroverbindung stimmt mit dem oben für das Gemenge der Trinitrocumole angegebenen überein.

Zur Controle dafür, dass das in dem käuflichen Petroleumaether nachgewiesene Cumol auch diesem der Art seiner Gewinnung nach wirklich zukommt, und nicht vielmehr eine zufällige Beimengung sei, bereitete ich mir selbst aus rohem Petroleum aus Pennsylvanien, indem ich die bei einmaliger Destillation bis 150 ° C. übergehenden Antheile auffing, einen jedenfalls reinen Petroleumaether. Es zeigte dieser ganz dieselben Erscheinungen wie der käufliche. Die Erklärung für das Auftreten von Cumol im Petroleumaether liegt in der Anfangs erwähnten Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe, bei der Destillation auch etwas der höher siedenden Antheile mit überzureissen.

Nachweis des Cumols im pennsylvanischen Leuchtöl.

Das Leuchtöl stellte ich mir aus pennsylvanischem Rohöl selbst dar, indem ich die bei einmaliger Destillation von 150 bis 270 ° C. übergehenden Antheile sammelte.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 50 Grs. dieses Oeles der Nitrirung unterworfen, aber trotz heftigem Schütteln schieden sich selbst nach 24 Stunden keine Krystalle von Nitroverbindung ab. Die grosse Anzahl der Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe und der Oelefine, die Anwesenheit paraffinartiger Substanzen, überhaupt die grosse Verdünnung, in der das Cumol sich befindet, liessen es schon von vornherein zweifelhaft erscheinen, dass es möglich sein würde, das Cumol auf diese Weise nachzuweisen. Lässt man jedoch die Nitrirsäure (8—10 Tage) auf das Petroleum einwirken, so scheiden sich geringe Mengen einer Nitroverbindung ab, die nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus absol. Alkohol den Schmelzpunkt 167 ° C. (uncor.) aufweist, mithin Trinitrocumol ist.

Bei weitem leichter jedoch gelingt der Nachweis des Cumols im Brennöl, wenn man die cumolreicheren Kohlenwasserstoffe, etwa vom Siedepunkt 140—200 ° C. herausdestillirt, und dieses Destillat dann der Nitrirung unterzieht.

Nachweis des Cumols im italienischen Petroleum.

Das mir zu dieser Untersuchung gütigst zur Verfügung gestellte Rohöl stammt aus den Minen der „Italienischen Petroleumgesellschaft zu Terra di Lavoro.“ *)

*) Da über dasselbe sonst noch keine Untersuchungen veröffentlicht sind, sei es mir gestattet, an diesem Orte die von mir erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Das italienische Petroleum ist von dickflüssiger Beschaffenheit, schwarzer Farbe und zeigt ein spec. Gew. von 0.970 bei 21.2 ° C. = 15 ° Bé.

Ich unterwarf 850 Grs. dieses Rohöls einer fractionirten Destillation, für die mir als Anhaltspunkt die von Biel angeführten Untersuchungen des russischen Erdöls dienten.

Das Destillationsergebniss war folgendes:

0 — 150 ° C.	—	3 Grm.	=	0.34 %
150 — 210 °	—	8 °	=	0.94 °
210 — 230 °	—	6 °	=	0.70 °
230 — 250 °	—	19.5 °	=	2.18 °
250 — 270 °	—	65.0 °	=	7.77 °
270 — 290 °	—	100.0 °	=	11.77 °
Retortenrückst.	—	648 °	=	77.59 °

(der Einwaage.)

Wie man aus den unten angeführten Zahlen ersieht, ist der Gehalt an eigentlichem Brennöl, an sogenannten Herztheilen im italienischen Petroleum ein sehr geringer, und sind namentlich die Antheile der Kohlenwasserstoffe, die einen dem Cumol etwa entsprechenden Siedepunkt zeigen, fast gar nicht darin vorhanden. Daher war auch die Wahrscheinlichkeit, Cumol in dem aus dem italienischen Rohöl gewonnenen Petroleum nachweisen zu können, sehr gering. Bei dem Nitrirungsversuch war die Verdünnung, in der die etwa der Cumolreihe angehörenden Kohlenwasserstoffe sich befanden, eine zu grosse; namentlich auch das Ueberwiegen der hoch siedenden Antheile zu bedeutend, als dass eine Nachweisung des Cumols als Trinitroverbindung auf diese Weise möglich gewesen wäre. In Folge dessen versuchte ich durch eine öftere fractionirte Destillation die von 140—210 ° C. (das ist 1 % der Einwaage) siedenden Antheile des Brennöls herauszudestilliren, um die eventuell mit Cumol bereicherten Kohlenwasserstoffe einem Nitrirungsversuch zu unterwerfen. Das auf diese Weise erhaltene Oel wurde wie gewöhnlich in Nitrirsäure eingetragen, doch war die dabei auftretende Erwärmung sehr gering und überhaupt eine energische Reaction gar nicht wahrzunehmen. Lässt man aber das Gemenge von Oel und Säure längere Zeit, etwa 10—14 Tage, unter häufigem Umschütteln stehen, so zeigen sich auf der Berührungsfläche der Flüssigkeiten kleine Krystallmengen. Diesel-

---

Es ergiebt darnach = 11.59 % Brennöl und destillirten im Mittel von 4 Untersuchungen bis 290 ° C. = 22.83 % über.

Das Leuchtöl zeigte nach dem Behandeln mit Schwefelsäure und nachherigem Waschen mit kohlensaurem Natron und Wasser bis zur neutralen Reaction ein spec. Gewicht von 0.882 bis 22.2 ° C. und einen Entflammungspunkt von 57 ° C. (Petroleumprüfungs-Apparat von R. Haass). Der Hauptwerth des italienischen Petroleums liegt also in seinem Retortenrückstand, zumal da derselbe sich gut zur Verarbeitung auf Mineralschmieröle eignet. Ich gewann durch Fractioniren aus demselben fünf Schmieröle von nachstehendem spec. Gewicht:

No. 1 = 0.9289 = 13.0 ° Beck.
No. 2 = 0.9472 = 9.5 " "
No. 3 = 0.9550 = 8.0 " "
No. 4 = 0.9714 = 5.0 " "
No. 5 = 0.9770 = 4.0 " "

bei 18.5 ° C. Temper.

Es erstarren dieselben nicht bei Abkühlung auf 0 °, besitzen keine sauren Eigenschaften, und zeigen auch nicht die Tendenz, durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft saure Verbindungen zu bilden. Die Schmierversuche mit diesen Mineralölen ergaben mit dem Stapfer'schen Apparat und mit dem Pendelapparat gute Resultate.

ben werden abfiltrirt, gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt; doch ergaben dieselben keinen ganz constanten Schmelzpunkt. Ich wandte daher Benzol als Lösungsmittel an, und erhielt so nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 185 ° C. (uncor.), das ist derjenige, welcher dem Trinitropseudocumol zukommt.

Dadurch ist die Anwesenheit des Cumols auch im italienischen Petroleum erwiesen.

Nachweis des Cumols im elsässischen Erdöl (Schwabweiler).

Das für diesen Versuch vorliegende Material stammt aus dem elsässischen Petroleumbezirk Schwabweiler. Das Rohöl wurde erst einer fractionirten Destillation, wie gewöhnlich, unterworfen, und es gaben 800 Grm. Einwaage:

100	— 150 ° C.	=	3	Grm. Destillat,
150	— 170 "	=	7,5	" "
170	— 190 "	=	7,5	" "
190	— 210 "	=	23,5	" "
210	— 230 "	=	40,5	" "
230	— 250 "	=	39,5	" "
250	— 270 "	=	54,5	" "
270	— 290 "	=	68,0	" "
		Summa =	234	Grm. Destillat,

das ist 25—26 % Brennöl (specifisches Gewicht 0,817 bei 18,75 ° C.). Schon bei der fractionirten Destillation konnte ich ersehen, dass auch darin, wie in dem italienischen Petroleum, der eventuelle Gehalt an Cumol sehr gering sein musste; denn gerade die cumolführenden Kohlenwasserstoffe fehlen noch der Hauptsache nach in dem elsässischen Erdöl. Aus diesem Grunde verfuhr ich bei dem Nachweise von Cumol analog dem italienischen Petroleum, indem ich nur die von 150—180 ° C. siedenden Antheile der Nitrirung unterwarf. Die eintretende Reaction war gering, und dauerte es auch hierbei längere Zeit, bis sich zur Untersuchung genügende Mengen von Trinitroverbindung ausgeschieden hatten. Da die aus siedendem Alkohol umkrystallisirten Nadeln den constanten Schmelzpunkt 167 ° C. (uncor.) aufwiesen, so glaube ich, auch für das elsässische Erdöl einen Cumolgehalt mit genügender Bestimmtheit nachgewiesen zu haben. Ausserdem sprechen auch die sonstigen Eigenschaften dieser Verbindung, d. h. die Sublimirbarkeit, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, die Leichtlöslichkeit in

Benzol etc. dafür, dass dem vorliegenden Körper die Zusammensetzung des Trinitropseudocumols zukommt.

Nachweis des Cumols im galizischen Petroleum.

Das für nachstehende Versuche zur Verwendung gelangte Erdöl (Brennöl, spec. Gew. 0,805 bei 17 ° R.) stammt aus der Petroleumraffinerie des Herrn Licasiewicz in Tarnow (Galizien).

Ich versuchte zuerst die Nitrirung des Brennöls ohne vorhergehende fractionirte Destillation auszuführen, und verfuhr ich dabei in analoger Weise wie bei den vorhergehenden diesbezüglichen Versuchen. Schon bei den ersten Tropfen des Erdöls, die sich mit der Nitrirsäure mischten, sah ich an der dunklen Färbung, die die Säure annahm und an der Bildung von drei Schichten, dass die Nitrirung dieses Brennöls wegen der überwiegenden gesättigten Kohlenwasserstoffe nicht glatt von Statten gehen würde. Zwar wird die Farbe der Nitrirsäure nach 2 bis 3 Tagen und häufigem Umschütteln allmählich heller, es verschwindet auch die zwischen Oel und Säure befindliche Schicht der Oxydationsproducte theilweise und es entstehen kleine Mengen der Nitroverbindung, vielfach vermengt mit Oxydationsproducten. Um eine bessere Ausbeute an Nitroproduct zu erzielen, unterwarf ich das galizische Brennöl einer 6maligen fractionirten Destillation, um die cumolreichsten Siedepunkte zu isoliren.

1. Destill. 150—250 ° C. (Beginn der Dest. 130 ° C.)
2. = 140—210 = (= = = 105 =)
3. = 130—200 = (= = = 115 =)
4. = 140—190 = (= = = 125 =)
5. = 145—175 = (= = = 135 =)
6. = 150—170 = (= = = 140 =)

Das Destillat 150—170 ° C. wurde der Nitrirung unterworfen und geht dieselbe nun leicht von Statten. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Nitrirsäure von einer Menge feiner Krystallnadeln durchzogen. Dieselben wurden abfiltrirt, mit kohlensaurem Natron und absolutem Alkohol gewaschen, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, und zur besseren Reinigung sublimirt. Die erhaltenen Nadeln zeigten den charakteristischen Schmelzpunkt 167 ° C. (uncor.) und sah ich bei diesem vollständig identischen Verhalten des Nitroproduktes von einem fractionirten Krystallisiren aus Benzol ab, da auch die sonstigen Eigenschaften und die Art der Entstehung dieses Körpers

wohl den Schluss rechtfertigen, dass dadurch die Anwesenheit von Cumol im galizischen Erdöl erwiesen ist.

Nachweis des Cumols im russischen Petroleum.

Das für den folgenden Versuch verwandte Petroleum ist kaukasischen Ursprungs. Dasselbe zeigt ein spec. Gew. = 0,8255 bei 19 ° R. Dasselbe verhielt sich bei der versuchsweisen Nitrirung des Brennöls ohne vorhergehende Fractionirung analog dem galizischen Oel. Daher musste ich auch hierbei eine öftere Destillation vornehmen, um die cumolreicheren Kohlenwasserstoffe zu isoliren.

1. Destill. 150—240 ° C. (Beginn der Dest. 155 ° C.)
2. = 140—210 = (= = = 145 =)
3. = 140—200 = (= = = 140 =)
4. = 140 - 190 = (= = = 140 =)
5. = 145—175 = (= = = 145 =)
6. = 150—170 = (= = = 140 =)

Dieses letzte Destillat wurde nun der Nitrirung unterworfen und resultirte dabei ein Nitroprodukt, das aus siedendem Alkohol krystallisirt keinen constanten Schmelzpunkt aufwies; aus Benzol fractionirt jedoch mit Leichtigkeit den Schmelzpunkt 232 ° C. (uncor.) ergab. Somit ist auch im russischen Erdöl die Anwesenheit des Cumols als Trinitromesitylen nachgewiesen.

Sämmtliche Petroleumsorten der oben besprochenen Fundstellen standen mir durch die gütige Vermittelung des Herrn Prof. Dr. Engler zur Verfügung.

Folgerungen über die Entstehungsweise des Petroleums in der Natur.

Fassen wir kurz das Ergebniss der obigen Untersuchungen zusammen, so sieht man, dass in allen Petroleumarten der bedeutenderen Fundorte der Erde Cumol*) in vielfach beträchtlichen Mengen vorhanden ist. Nun ist aber dieser Kohlenwasserstoff nach meinen Untersuchungen vollkommen identisch mit dem aus Steinkohlentheer**) gewonnenen Cumol. Tritt man

*) Schorlemer. Chem. News XI. 255. Zeitschr. f. Chemie. 65. 242. Warren de la Rue und Hugo Müller Chem. Gaz. 1856. 375. G. s. prakt. Chem. L. XX. 300.

**) Mansfield. Chem. Soc. An. J. 1. 244. Ann. Chem. u. Pharm. L. XIX. 162. Pharm. Centralbl. 1849. 376.

mit dieser Thatsache vor die Frage der Entstehung des Petroleums, so erscheint dadurch ein weiterer Beleg für die Richtigkeit derjenigen Ansicht gegeben, nach welcher das Petroleum sich durch Zersetzung organischer, voraussichtlich speciell vegetabilischer Stoffe gebildet hat; denn es ist eine bekannte Thatsache, dass die trockene Destillation bei nicht zu hoher Temperatur von Holz, Torf etc.*) Kohlenwasserstoffe der Aethanreihe, aus denen auch die niedrig siedenden Petroleumantheile bestehen, liefert. Nun entstehen aber nach Berthelot**), wenn man Sumpfgas oder Aethylengas durch eine nicht zu heftig glühende Röhre leitet, aus diesen Gasen Condensationsprodukte der aromatischen Reihe: Benzol, Styrol, Naphtalin; Versuche, die in neuerer Zeit durch Lissenko, Liebermann, Letny Burg, Wichelhaus u. a. ihre Bethätigung im grössten Umfange erhielten. Nach diesen Analogien ist es nun am wahrscheinlichsten, dass das Petroleum durch einen im Grossen und Ganzen bei nicht zu hoher Temperatur verlaufenden Destillationsprocess, bei welchem nur ein relativ geringer Theil der fetten Kohlenwasserstoffe der Condensation zu aromatischen unterlag, entstanden ist.

Während nach der chemischen Zusammensetzung, insbesondere das Fehlen des Stickstoffs in den meisten Rohpetroleumsorten, die Anschauungsweise von Höfer, wonach das Petroleum einem Zersetzungsprocess animalischer Stoffe seine Entstehung verdankt, wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, erscheint dagegen die von Mendelejeff aufgestellte Erklärungsweise der Bildung des Petroleums durch Einwirkung von Wasser auf das Kohlenstoffeisen des Erdinnern nach den vorliegenden Thatsachen nicht völlig ausgeschlossen.

Es ist mir allerdings nicht bekannt, dass in den Kohlenwasserstoffen, welche durch Zersetzung von Roheisen mit Salzsäure sich bilden, ein Process, der dem Mendelejeff'schen Petroleumbildungsprocess analog sein dürfte, aromatische Verbindungen enthalten sind, doch sind die diesbezüglichen Untersuchungen von diesem Gesichtspunkte aus noch nicht zur Durchführung

*) Cahours. Chem. Soc. An. J. III. 17. Ann. Chem. u. Pharm. L. XXIV. 106. A. W. Hofmann. Chem. Soc. Ann. J. II. 104. Ann. Chem u. Pharm. L. XXI. 121.

**) Bull. Soc. Chim. [2] XI. 456. Zeitschr. f. Chemie. 1868. 384 Compt. rend. L. XIV. 624. J. f. prakt. Chem. C. V. 305.

gelangt, so dass es immerhin noch denkbar ist, dass auch diese Kohlenwasserstoffe aromatische Verbindungen enthalten.

Zur Entscheidung dieser Frage sind im hiesigen Laboratorium Versuche im Gange.

Während der Zeit, als ich obige Versuche ausführte, wurden die Arbeiten von Lissenko, Letny etc. die Zersetzung des Petroleums beim Durchleiten durch glühende Röhren veröffentlicht, wodurch die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurde. Ich wollte nun versuchen, ob die Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe schon zur Aromatisirung derselben genügt. Damit jedoch die Temperatur nicht gar zu niedrig wäre, wählte ich die von 190—210° C. siedenden Antheile des pennsylvanischen Petroleums zu meinen nachfolgenden Untersuchungen. Ich wurde auf diesen Gedanken ins Besondere auch dadurch geleitet, dass ich beim längeren Kochen des Petroleums eine kontinuirliche Gasentwickelung zu bemerken glaubte, was auf der andern Seite condensirtere Kohlenwasserstoffe erwarten liess.

Es wurden 735 Gr. dieser Kohlenwasserstoffe in einer Retorte mit Rückflusskühler 8 Wochen lang zum Sieden erhitzt. Die Temperatur war dabei ziemlich constant 195—196° C. Schon nach etwa 8 Tagen bräunte sich die Flüssigkeit und es trat am Kühlrohr ein charakteristischer, an Acrolein erinnernder Geruch auf. Um dieses Gas einer Untersuchung zu unterziehen, wollte ich dasselbe auffangen, doch gelang es nicht, weder über Wasser, noch Quecksilber, noch wurde es von Bromwasser oder Alkohol absorbirt.

Da ich durch die Verhältnisse des hiesigen Laboratoriums gezwungen war, die Erhitzung des Petroleums immer über Nacht zu sistiren, so legte ich vor das Kühlrohr stets ein Chlorcalciumrohr, damit beim Abkühlen des Retorteninhaltes keine feuchte Luft eingezogen werden konnte. Nichtsdestoweniger fingen die Kohlenwasserstoffe nach 5—6 Wochen an, stossweise zu sieden, und setzten sich im Kühlrohr Wassertropfen an. Nach 8 Wochen wurde die Kochung unterbrochen, und vergleichende fraktionirte Destillation von gekochtem und ungekochtem Petroleum unter gleichen Verhältnissen ausgeführt. Doch liess sich aus den dabei ergebenden Resultaten kein definitiver Schluss auf die stattgefundene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe ziehen. Es ergab nämlich an Destillat:

a) Ungekochtes Petroleum. (Sp. 190—210° C.)

I. 180—195° C. = 45 Grs.
II. 195—205° " = 62 "
III. 205—220° " = 48 "
IV. Retortenrückstand = 29 "

Summa 184 Grs.

b) 8 Wochen am Rückflusskühler gekocht ohne Gewichtsverlust.

I. 180—195 = 14 Grs.
II. 195—205 = 68 "
III. 205—220 = 68 "
IV. Retortenrückstand = 40 "

Summa 182 Grs.

Dass sich durch die fortgesetzte Erhitzung keine aromatischen Kohlenwasserstoffe bilden, wurde dadurch nachgewiesen, dass ich aus dieser Fraction des Petroleums die Glieder der aromatischen Reihe entfernte, dann erst die restirenden Kohlenwasserstoffe 10 Wochen lang unter denselben Umständen wie oben erhitzte. Es liess sich selbst nach so langer Zeit dann in der üblichen Weise kein zur Benzolreihe gehöriges Glied mittelst Salpetersäure als Nitroverbindung nachweisen, Weder konnte ich beim Vermischen der Kohlenwasserstoffe mit rauchender Salpetersäure irgend eine Temperatursteigerung wahrnehmen, noch auch zeigte sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine Färbung oder Ausscheidung; ebenso wenig trat eine Trübung beim Verdünnen der Salpetersäure mit Wasser ein.

Es trat nun die Frage an mich heran, wodurch etwa die Zersetzung des Retorteninhalts hervorgerufen worden war. Die grösste Wahrscheinlichkeit hatte wohl die Voraussetzung für sich, dass durch das direkt an den Boden der Retorte schlagende Feuer stets eine theilweise Ueberhitzung der daselbst befindlichen Antheile der Kohlenwasserstoffe stattfand, und dadurch eine Zersetzung des Petroleums hervorgerufen wurde.

Um zu sehen, in wie weit das Erhitzen mittelst direkten Feuers von Einfluss auf die Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkte 190—210° C. sei, wurde folgender Versuch angesetzt. In derselben Retorte wurden je genau gleiche Mengen dieses Petroleumdestillats das erste Mal mittelst directen Feuers während

8 Tagen auf 160° C. erwärmt und das Destillat aufgefangen, während das andere Mal die Retorte bis an das Niveau der Kohlenwasserstoffe ebenso lange in einem Paraffinbade von 160° C. gehalten wurde, (die Temperatur des Retorteninhaltes hatte nach kurzer Zeit dieselbe Höhe erreicht) und ebenfalls das Destillat aufgefangen. Die beiden resultirenden Destillate waren in sofern von einander verschieden, als bei dem ersten Versuch sich etwa 6% mehr als bei dem zweiten ergaben; dann destillirte das bei Anwendung eines Paraffinbades erhaltene Destillat aus einer entsprechend kleineren Retorte aus einem Bade von ebenfalls 160° C. ohne erheblichen Rückstand heraus, während die mit direkter Erhitzung übergegangenen Kohlenwasserstoffe bei nachheriger Destillation unter Anwendung eines Paraffinbades von 160° C. einen verhältnissmässig bedeutenden Retortenrückstand hinterliessen, der aus höher siedenden Antheilen bestand, die durch die überhitzten Dämpfe mit übergerissen worden waren.

Bei dem oben angeführten Versuch mit der 8 Wochen lang andauernden Ueberhitzung einzelner Antheile des Retorteninhaltes konnten sehr wohl die Einwirkungen derselben sich derart summiren, dass dadurch wenigstens die Unterschiede bei der fractionirten Destillation von gekochtem und ungekochtem Petroleum sehr wohl erklärbar waren. Um nun den schädlichen Einfluss des direkten Feuers und die dadurch bedingte Ueberhitzung zu vermeiden, wurde ein neuer Versuch unter Beobachtung derselben Umstände wie das erste Mal angesetzt, jedoch mit der Modification, dass sich die Retorte bis zu dem Niveau des Petroleums in einem Oelbade befand, dessen Temperatur ziemlich constant nur 150—160° C. betrug. Trotz dieser Vorsichtsmassregel zeigten sich nach 6—8 Wochen wieder dieselben Erscheinungen wie das erste Mal beim direkten Erwärmen des Retorteninhaltes: Bräunung des letzteren unter Abscheidung von Kohle, Auftreten von Wasser und dem acroleinähnlich riechenden Gase; ebenso zeigte auch eine nach Beendigung der Erhitzung ausgeführte fraktionirte Destillation erhebliche Unterschiede gegen die des ungekochten Petroleums. Es war bei diesem Versuche die Möglichkeit einer Ueberhitzung einzelner Theile der Kohlenwasserstoffe über ihren Siedepunkt ausgeschlossen, und musste in Folge dessen schon eine niedrigere Temperatur zu deren theilweiser Zersetzung genügen. Es hatte dieselbe voraussichtlich am stärksten an den Wandungen der Retorte stattgefunden, da ja von letzteren aus die Erwärmung der Koh-

lenwasserstoffe vor sich ging, wenngleich auch nach Verlauf einer Stunde Oelbad und Retorteninhalt höchstens eine Temperaturdifferenz von 2—3° C. zeigten. Um nun die längere Einwirkung einer, wenn auch noch so geringen Temperaturdifferenz auf einzelne Antheile der Kohlenwasserstoffe längere Zeit nicht stattfinden zu lassen, und den gesammten Retorteninhalt gleichmässig durchzuarbeiten, leitete ich bei einem neuen Versuch unter den sonst ganz gleichen Umständen einen kräftigen constanten Strom von Kohlensäure, als einem in Bezug auf die Kohlenwasserstoffe indifferenten Gase hindurch. Dabei ergab sich eine scheinbare Bestätigung meiner oben ausgesprochenen Voraussetzung, indem selbst nach 10wöchentlicher, fortgesetzter Erwärmung eine Zersetzung der Kohlenwasserstoffe nicht nachweisbar war. Dieselben behielten ihre ursprüngliche hellgelbe Farbe, ihren Geruch; keine Abscheidung von Kohle, kein Wasser im Kühlrohr, und es zeigte die fractionirte Destillation des so behandelten Petroleumantheils keinen Unterschied gegen ungekochtes. Das Durchleiten eines Kohlensäurestromes genügte auch, um die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in einer Retorte mit direkter Feuerung zu vermeiden. Dieselbe Erscheinung tritt aber auch dann auf, wenn der Gasstrom so langsam hindurchgeht, dass ein so kräftiges Durcharbeiten der Flüssigkeit nicht stattfindet, um dadurch die Ueberhitzung einzelner Antheile des Retorteninhaltes zu vermeiden; ja sogar auch in dem Falle, wenn ein ganz langsamer Strom von Kohlensäure nur über die Oberfläche der Kohlenwasserstoffe geleitet wird, trotz bis zum heftigen Sieden gesteigerten Erhitzen mittelst direkter Feuerung; ein genügender Beweis, dass die theilweise Ueberhitzung des Petroleumantheils nicht die Ursache seiner Zersetzung sein konnte.

Dasselbe war bei Anwendung eines Wasserstoffstromes der Fall. — Bei näherer Betrachtung der bei längerer Erhitzung ohne Anwendung eines indifferenten Gasstromes resultirenden Zersetzungsprodukten befremdet namentlich das Auftreten von Wasser. Die zur Verwendung gelangenden Antheile des Petroleums waren zuletzt über metallischem Natrum destillirt, so dass dadurch sowohl alles Wasser, wie überhaupt jede Säure oder verwandte Sauerstoffverbindung daraus entfernt war, und zeigte sich mit der längeren Dauer der Erhitzung eine constante Wasservermehrung, obgleich das Kühlrohr beim Erkalten durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war, während der Apparat in seinen andern Theilen luftdicht schloss.

Das auftretende Wasser war somit nur als Verbrennungs- resp. Oxydationsprodukt zu erklären, womit auch die reichliche Abscheidung von Kohle in Uebereinstimmung steht. Der dazu nöthige Sauerstoff konnte aber nur aus der Luft herrühren, die beim jedesmaligen Erkalten der Retorte eingezogen wurde, und die etwa während der Kochung durch das oben offene Kühlrohr hinein diffundirte.

Zur eventuellen Bestätigung dieser Ansicht leitete ich bei einem neuen Versuch einen langsamen Strom trockner Luft durch die Kohlenwasserstoffe, während dieselben zur Siedetemperatur erhitzt waren. Schon nach Verlauf von 2—3 Stunden war der Retorteninhalt dunkelbraun, eine starke Kohlenstoffabsonderung trat ein, und nach einigen Tagen musste ich das Kochen wegen des starken Stossens, welches durch das gebildete Wasser hervorgerufen wurde, unterbrechen; ein Resultat, welches ohne Durchleiten von Luft erst nach Monaten zu erreichen gewesen war.

Es ist somit wohl der Beweis geliefert, dass die Zersetzungserscheinungen dieser Kohlenwasserstoffe bei andauernder Erhitzung nur eine Folge der oxydirenden Einwirkung der Luft sind.

Es handelte sich nun darum, die bei der Einwirkung von Luft auf die Kohlenwasserstoffe bei ihrer Siedetemperatur sich ergebenden Produkte zu untersuchen.

Da die zersetzende Einwirkung der Luft nur auf ihrem Sauerstoffgehalt beruht, so waren von vornherein die Oxydationsprodukte von Wasserstoff und Kohlenstoff, das ist Wasser und Kohlensäure vorauszusetzen. Die Nachweisung derselben in dem aus dem Kühlrohr austretenden Gasstrome wurde leicht durch wasserfreien Kupfervitriol und Aetzbarytlösung erreicht. Die zum Durchleiten verwandte Luft war vollkommen wasser- und kohlensäurefrei, zur Controle war vor die Retorte noch ein Chlorcalciumrohr und ein mit festem Kalihydrat gefülltes Röhrchen gelegt, die vor und nach Beendigung des Versuches keine Gewichtszunahme zeigten. Die Abwesenheit von Kohlenoxyd als Oxydationsprodukt wurde dadurch bewiesen, dass das resulutirende Gas Goldschloridlösung nicht reducirte, während bei geringer Zugabe von Kohlenoxyd zu der durch die Retorte geleiteten Luft sehr bald metallisches Gold ausgefällt wurde. Die quantitative Bestimmung dieser Oxydationsprodukte gelingt deswegen nicht, weil das im Kühlrohr zurückbleibende Wasser nicht genau zu ermitteln ist.

Neben Wasser, Kohlensäure und dem aus der Luft herrührenden Stickstoff tritt aber aus dem Kühlrohr stets noch das oben erwähnte Gas aus, das sich durch seinen charakteristischen Geruch bemerkar macht. Dasselbe ist durch Kältemischungen nicht verdichtbar, liefert mit Brom kein Additions- oder Substitutions-Produkt, und ist daher als ein der Sumpfgasreihe angehörendes Glied zu betrachten; doch gelang mir seine nähere Identificirung bis jetzt noch nicht.

Als Endprodukte der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch Sauerstoff unter Zuhilfenahme von Wärme, sehen wir also die gewöhnlichen Verbrennungsprodukte: „Wasser“ und „Kohlen-Säure“ auftreten. Da nicht vorauszusetzen war, dass die sehr verschiedenen Kohlenwasserstoffe, welche im Petroleum enthalten sind, bei der Oxydation mit Luft direkt nur zu Kohlensäure und Wasser sich oxydiren, es vielmehr wahrscheinlich erschien, dass auch andere complicirtere Oxydationsprodukte sich bilden, so suchte ich in dem Retorteninhalt nach derartigen Verbindungen. Die Flüssigkeit wurde von der abgeschiedenen Kohle abfiltrirt; dieselbe reagirte deutlich sauer. Dies konnte nur von organischen Säuren herrühren, indem die entstehende Kohlensäure durch die hohe Temperatur des Retorteninhaltes jedenfalls sofort daraus vertrieben wurde. Um eine Bestätigung dafür zu erhalten, wurde eine Probe der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali verseift; die Kalisalze mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der Aetherauszug reagirte stark sauer, und hinterliess beim Verdunsten eine zähe braune Masse, die ihrer geringen Menge wegen zwar keiner eingehenden Untersuchung unterzogen werden konnte, jedoch der Art ihrer Gewinnung nach organische Säuren enthalten musste, zumal sie sich auch vollkommen in kohlensaurem Kali löste.

Die folgenden Versuche sprachen für die Wahrscheinlichkeit, dass sich neben diesen freien Säuren auch noch Säureester bilden. Ich erhitzte die mit kohlensaurem Kali vollständig erschöpften Kohlenwasserstoffe nun mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kalihydrat etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler. Ich konnte wohl annehmen, dass nach Verlauf dieser Zeit sämmtliche etwa vorhandenen Ester in die Kalisalze übergeführt waren. Der Alkohol wurde darauf abgedunstet, die Flüssigkeit mit Wasser längere Zeit in der Wärme durchgeschüttelt, der wässrige Auszug der Kalisalze dann davon getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die aetherische Lösung reagirte deutlich sauer

und hinterliess beim Verdunsten ebenfalls eine braune harzige Masse, die sich jetzt leicht und vollkommen in kohlensauren Alkalien löste, jedoch ihrer geringen Menge wegen ebenfalls eine nähere Untersuchung nicht zuliess.

Somit glaube ich durch diesen Versuch nachgewiesen zu haben, dass Ester unter den Oxydationsprodukten enthalten sind. Ich habe in späteren Untersuchungen, die weiter unten beschrieben sind, und wobei mittelst abgeänderten Verfahrens grössere Mengen dieser Säuren erhalten wurden, die Trennung der Sauerstoffverbindungen fortgesetzt.

Auch die abgeschiedene Kohle ist nicht reiner Kohlenstoff, sondern nach der Behandlung mit alkoholischem Kali und Verjagen des Alkohols theilweise in Wasser löslich, doch sind die daraus gewonnenen Säuren schon so harzartig, dass ich von einer Untersuchung derselben vorläufig Abstand genommen habe.

An dieser Stelle muss ich noch auf eine eigenthümliche Erscheinung aufmerksam machen, die mir bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit Luft immer aufgefallen ist: Die Säurebildung erreichte nach einiger Zeit ein Maximum, über welches hinaus eine erheblich weitergehende Säuerung auch durch längeres Durchleiten von Sauerstoff nicht zu erzielen war. Entfernte ich aber Säure und Ester mit Kalihydrat, und liess nun wieder Sauerstoff einwirken, so fand eine erneute Säurebildung statt; aber auch diese ging immer nur bis zu einem Maximum, worauf erst wieder nach Entfernung der Säuren eine weitere Säurebildung zu erzielen war.

Dieselben Zersetzungserscheinungen treten sowohl bei den niedriger, als auch höher siedenden Fraktionen des pennsylvanischen Petroleums ein; eine Verbrennung eines Theiles des Wasserstoffs unter Aromatisirung des Restes ist also nicht ausführbar.

Bei der Darstellung grösserer Mengen der Säuren behufs ihrer Untersuchung dachte ich dadurch vielleicht zu einem bessern, mehr Ausbeute gebenden Resultate zu gelangen, dass ich die gebildeten Säuren in der Retorte selbst sofort an Kali bilden wollte.

Die Anwendung von festem kohlensaurem Kali erwies sich als nicht durchführbar, indem dasselbe einerseits am Boden der Retorte festbrannte, dadurch nicht genügend mit der Flüssigkeit in Berührung war, um die Säuren zu neutralisiren, und die

etwa doch gebildeten Seifen durch die stattfindende Ueberhitzung wieder leicht der Zersetzung unterlagen, andererseits das trockene kohlensaure Kali so hygroskopisch ist, dass sich bald eine concentrirte wässerige Lösung bildete, welche das weitere Erhitzen zum Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe nicht mehr gestattete.

Da aber die Sauerstoffaufnahme der Kohlenwasserstoffe auch bei niedrigerer Temperatur als ihrem Siedepunkte vor sich geht, so wandte ich eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali an, um durch dieselbe die gebildeten Säuren absorbiren zu lassen. Da der Siedepunkt einer gesättigten Pottaschenlösung bei 135° C. liegt, so erwärmte ich den Retorteninhalt unter gleichzeitiger Durchleitung eines kräftigen Luftstromes bis zu dieser Temperatur möglichst constant mittelst eines Oelbades. Durch das Sieden der alkalischen Lösung und dadurch, dass der eingeleitete Luftstrom am Boden der Retorte austrat, mithin die gesammte Flüssigkeit passiren musste, wurde zwar eine innige Mischung von Oel und kohlensaurem Kali erreicht; doch bewährte sich auch dieses Verfahren aus den oben angeführten Gründen nicht; denn gleichzeitig neben der Bildung von Säuren entsteht doch immer noch Wasser, dieses verdünnt die gesättigte Pottaschenlösung, dadurch wird ihr Siedepunkt erniedrigt, und in Folge dessen tritt das Stossen der Flüssigkeit ein, welches so heftig werden kann, dass es den Retorteninhalt herausschleudert. Es bewährte sich somit noch am Besten, die Einwirkung der Luft bis zur beginnenden Kohleabscheidung vor sich gehen zu lassen, dann den Versuch zu sistiren, die Sauerstoffverbindungen mittelst alkoholischem Kali zu entfernen, und dann die Kohlenwasserstoffe wieder der neuen Oxydation zu unterwerfen.

Es war hierbei nur noch das entstehende Wasser von sehr störendem Einfluss auf einen gleichmässigen ruhigen Gang des Verfahrens. Um nun diesen zu beseitigen, schaltete ich zwischen den Hals der Retorte und den Rückflusskühler eine doppelt tubilirte Vorlage ein, in welcher sich das gebildete Wasser ansammelte und so nicht mehr in die Retorte zurückgelangen konnte. Gleichzeitig destillirten aber Antheile der Kohlenwasserstoffe mit über, und es lag der Gedanke nahe, dass auch die Hauptmenge der gebildeten Sauerstoffverbindungen in die Vorlage übergehen würden, obgleich die Temperatur des Retorteninhaltes den Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe nicht erreichte. In Folge dessen wurde das in der Vorlage befindliche Destillat

von dem Wasser getrennt, mit alkoholischem Kali verseift u. s. w., doch war die Ausbeute an Säuren sehr gering, ebenso der Gehalt des allerdings sauer reagirenden Wassers. Der Siedepunkt der restirenden Kohlenwasserstoffe entsprach dem des Retorteninhaltes.

Um jedoch die Temperatur, bei welcher die Sauerstoffabsorption vor sich gehen sollte, erhöhen zu können, ohne gleichzeitig den Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe zu erreichen, wählte ich zur Darstellung grösserer Mengen des oxydirten Materials die Kohlenwasserstoffe vom Siedepunkt 255—320 ° C.; ausserdem mit der Modifikation, dass ich anstatt Luft reinen Sauerstoff einleitete. Ich machte dabei die Bemerkung, dass die Absorption des Sauerstoffs durch die Kohlenwasserstoffe nicht im Innern der Flüssigkeit, an der Stelle der stärksten Erwärmung, vor sich geht, sondern erst über der Flüssigkeit, wo sich ein Theil derselben in Dampfform befindet; denn während man an der Oberfläche des Retorteninhalts die Sauerstoffblasen aufsteigen sah, wurde trotzdem die hinter den Kühler vorgelegte Sperrflüssigkeit noch emporgezogen, obgleich der Apparat sonst in allen seinen Theilen luftdicht schloss. Dies ist ausserdem noch ein Beleg für die energische Absorption des Sauerstoffs durch die Kohlenwasserstoffe bei Zuhilfenahme von Wärme.

Auf die angegebene Weise stellte ich nun eine grössere Menge von Sauerstoffverbindungen der Kohlenwasserstoffe dar. Dieselben bildeten eine dunkelbraune, harzige Masse, waren in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser hingegen nur theilweise. Sie waren vollkommen löslich in wässrigen kohlensauren oder fixen Alkalien, ein Beweis, dass keine Kohlenwasserstoffe mehr darin vorhanden, was der Art der Gewinnung nach leicht hätte der Fall sein können.

Ich wollte nun versuchen, ob sich diese Säuren vielleicht mittelst fractionirter Destillation trennen liessen, indem ich voraussetzte, dass dieselben annähernd den zur Verwendung gelangten Kohlenwasserstoffen entsprechen würden. Bei der Ausführung des Versuches stieg die Temperatur anfangs sehr rasch bis etwa auf 250 ° C., dann fiel das Thermometer wieder auf 160 ° — 140 ° C. unter gleichzeitiger Zersetzung des Retorteninhaltes; als Rückstand hinterblieb eine harte, spröde Kohle. Das Destillat bildete 2 Schichten; die untere bestand der Hauptsache nach aus Wasser. Da die Säuren vor der Destillation in aetherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet waren,

und demgemäss keine Feuchtigkeit mehr enthielten, so konnte das im Destillat befindliche Wasser nur ein Zersetzungsprodukt der organischen Sauerstoffverbindungen sein, voraussichtlich unter gleichzeitiger Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen In Folge dessen wurde die obere Schicht des Destillats, die aus diesen Kohlenwasserstoffen, Säuren und eventuell gebildeten Estern bestehen musste, mit alkoholischem Kali verseift, um die Sauerstoffverbindungen zu entfernen. Es zeigte sich dabei eine Bestätigung der obigen Hypothese, indem nur ein Theil der oberen Schicht des Destillats in Kalisalze überzuführen war, während der Rest sich als Kohlenwasserstoffe erwies. Die wässerige Lösung der Salze schied wieder auf Säurezusatz die organ. Säuren aus, und wurde auf diese Weise eine Trennung des gesammten Destillats in Kohlenwasserstoffe und Säuren vorgenommen, welche dann wiederum je einer gesonderten fractionirten Destillation unterworfen wurden. Auch hierbei erhielt ich keine auch nur annähernden Siedepunkte, sondern es ergab sich, dass sowohl die aus den Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt 250—320 ° C. durch Einwirkung von Sauerstoff erhaltenen Säuren, als auch die aus letzteren wiederum als Zersetzungsprodukt gewonnenen Kohlenwasserstoffe und Säuren analog dem Petroleum nicht durch fractionirte Destillation zu trennen sind. Es ist dabei noch hervorzuheben, dass bei der Oxydation hochsiedender Kohlenwasserstoffe nicht nur entsprechende Säuren, sondern wie es scheint beinahe die ganze Reihe derselben auftritt; denn das durch die Zersetzung gebildete Wasser reagirte deutlich sauer, es mussten also auch die niedrigeren Glieder der Säuren sich gebildet haben, die ja in Wasser löslich sind. Ausserdem war bei der Destillation der Geruch nach Buttersäure und ihren nächsten Homologen nicht zu verkennen. Dass bei einem derartigen Gemenge von Säuren auch mittelst der fractionirten Fällung keine befriedigenden Resultate sich ergeben würden, war vorauszusehen.

Wenn es mir auch bis jetzt nicht gelang, irgend eine bestimmte Säure definitiv als Oxydationsprodukt der Kohlenwasserstoffe des Petroleums nachzuweisen, so hoffe ich doch, dass dies möglich sein wird, wenn ich an Stelle der hoch siedenden Antheile des Petroleums die niedriger siedenden, etwa von 120—150 ° C. wähle, indem dann aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung von Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt ausgeschlossen ist, und dadurch schon die Anzahl der überhaupt möglichen Säuren wesentlich vermindert ist.

Ueber das Verhalten des Petroleums gegen Licht und Wärme.

Behufs Untersuchung des eventuellen Einflusses, den direktes Sonnenlicht auf Petroleum ausüben könnte, füllte ich zwei Flaschen mit pennsylvanischem Petroleum, die eine aus rein weissem Glase, die andere vollständig geschwärzt, und setzte dieselben während 5 Monaten dem direkten Sonnenlicht in fest verschlossenem Zustande aus. Schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit färbte sich das in der weissen Flasche befindliche Petroleum gelblich, während das Oel in der schwarzen Flasche seine ursprüngliche wasserhelle Beschaffenheit behalten hatte.

Hierdurch war erwiesen, dass durch die Einwirkung des Lichtes Veränderungen vor sich gehen, die unter gleichen Umständen ohne Belichtung nicht eintreten; denn dass in der farblosen Flasche die Temperatur eher eine niedrigere ist als in der schwarzen, durfte von vornherein vorausgesetzt werden. Um mich aber auch von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, brachte ich in jeder der beiden Flaschen ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer an, und beobachtete während der Belichtung deren Temperatur. Es ergab sich dabei, dass im direkten Sonnenlicht die Temperatur der Flüssigkeit in der dunklen Flasche immer um 2 ° C. höher war, als in der andern. In Folge dessen musste die wenn auch geringe, doch deutlich wahrnehmbare Veränderung des Erdöls auf den Einfluss des Lichtes zurückzuführen sein. Zur Controle dieser Ansicht stellte ich dann eine weisse Flasche mit pennsylv. Petroleum gefüllt bei der constanten Temperatur von 17 ° C. auf. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Eine Flasche aus weissem Glase wurde mit pennsylv. Petroleum bis dicht unter den Hals gefüllt, in ein grösseres mit Wasser angefülltes Glasgefäss gestellt. Während der Dauer des Versuches lief nun beständig ein constanter Strom kalten Wassers, der am Boden des äusseren Gefässes austrat, um die mit Erdöl gefüllte Flasche, letztere bis an den Korken umspühlend. Um die im Innern der Flasche herrschende Temperatur zu ermitteln, war der dicht schliessende Stopfen derselben durchbohrt und reichte das darin befestigte Thermometer bis in die Mitte des Erdöls hinein. Es gelang mir auf diese Weise, während 5 Monaten die Temperatur im Innern der mit Petroleum angefüllten Flasche ziemlich constant auf der Temperatur des Wasserleitungswassers (15—19 ° C.) zu erhalten. Trotz dieser verhältnissmässig geringen Wärme

zeigten sich doch nach dieser Zeit dieselben Erscheinungen beim Erdöl, wie bei dem vorher beschriebenen Versuche. Die zuerst klare, wasserhelle Farbe trübte sich merklich und färbte sich allmählich immer gelber. Die stattgefundenen Zersetzungen treten am deutlichsten bei einem praktischen Beleuchtungsversuch hervor, indem unter sonst ganz gleichen Umständen die Lichtintensität des belichteten Erdöls nach kurzer Zeit (10 Minuten) bedeutend gegen die vom unbelichteten abnimmt. Diese Verringerung der Leuchtkraft beruht hauptsächlich darauf, dass bei dem mit belichtetem Petroleum getränkten Dochte eine starke Kohleabsonderung sich bemerkbar macht, die den weiteren normalen Verlauf der Verbrennung des Erdöls stört. Ausserdem ist die Reaction des belichteten Petroleums mit concentrirter Schwefelsäure eine viel energischere und färbt sich die Säure dunkelschwarz, während dieselbe bei Petroleum, welches nicht der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war, nur eine mehr hellbraune Färbung annimmt.

Dass diese Zersetzungserscheinungen des Petroleums nicht etwa dadurch hervorgerufen werden, dass namentlich bei nicht constanter Temperatur eine Diffusion des Sauerstoffs der Luft durch den Stopfen stattfand, und dann oxydirend wirken konnte, glaube ich dadurch bewiesen zu haben, dass ich pennsylv. Petroleum in Glasröhren, aus denen die Luft einerseits durch Kohlensäure, andererseits durch Stickstoff vertrieben war, einfüllte, dieselben zuschmolz und nun ebenfalls während längerer Zeit dem direkten Sonnenlicht aussetzte. Hierbei erhielt ich dieselben Resultate wie bei obigen Versuchen.

Dass die „Wärme“ keinen zersetzenden Einfluss auf das Petroleum ausübt, konstatirte ich dadurch, dass ich in zugeschmolzenen Röhren dasselbe einer constanten Temperatur von 220—230 ° C. während eines Zeitraumes von 2 Monaten aussetzte. Bei einem ersten derartigen Versuch hatte allerdings eine Veränderung des Röhreninhaltes stattgefunden, dieselbe rührte jedoch davon her, dass ich vor dem Zuschmelzen der Röhren die Luft nicht aus denselben genügend ausgetrieben hatte, und in Folge dessen eine Sauerstoffaufnahme stattfinden musste. Entfernt man aber vor dem Schliessen der Röhren alle Luft resp. Sauerstoff aus denselben, indem man einen trockenen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streichen lässt, so zeigt sich selbst nach lang einwirkender Erwärmung keine wahrnehmbare Zersetzungserscheinung. Nur darf die Temperatur nicht

zu hoch gesteigert werden, dass nicht eine Dissociation des Petroleums analog den Letny'schen Versuchen stattfinden kann.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Engler für die werthvolle Unterstützung, welche mir derselbe bei meinen Untersuchungen zu Theil werden liess, meinen verbindlichsten Dank hiermit auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

Seite

I. Einleitung. Die hauptsächlichsten Hypothesen über die Entstehung des Petroleums 5

II. Ueber Cumolgehalt: Nachweis des Cumols in verschiedenen Petroleumsorten 7

a. Versuch der fractionirten Destillation 7

b. Nachweis des Tribromcumols 9

c. Nachweis des Trinitrocumols 16

α. im käuflichen Petroleum 20

β. im Petroleumäther 20

γ. im pennsylvanischen Leuchtöl 21

δ. im italienischen Petroleum 21

ε. im elsässischen " 23

ζ. im galizischen " 24

η. im russischen " 25

d. Folgerungen über die Entstehungsweise des Petroleums in der Natur 25

III. Einwirkung der Luft auf Petroleum 31

IV. Einwirkung von Licht und Wärme auf Petroleum. 37